

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/62, C09D 175/04, C08G 18/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/32666 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juni 2000 (08.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08061 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Oktober 1999 (25.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 55 146.0 30. November 1998 (30.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Galen-Strasse 42, D-47051 Duisburg (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfener Weg 44, D-48153 Münster (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: COATING AGENT CONSISTING OF AT LEAST THREE COMPONENTS, METHOD FOR PRODUCING SAME AND ITS UTILISATION (54) Bezeichnung: AUS MINDESTENS DREI KOMPONENTEN BESTEHENDES BESCHICHTUNGSMITTEL, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG SOWIE SEINE VERWENDUNG (57) Abstract Disclosed is a coating layer consisting of at least three components, namely a component (I) which contains at least one oligomeric or polymeric resin as a binding agent (A) with functional groups which react with isocyanate groups, a component (II) which contains at least one polyisocyanate as cross-linking agent (F) and a component (III) which contains water. The component (I), (II), and/or (III) is/are provided with at least one component which can be hardened by means of actinic light and/or electron radiation. (57) Zusammenfassung Aus mindestens drei Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, enthaltend eine Komponente (I), enthaltend mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A), eine Komponente (II), enthaltend mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel (F), und eine Komponente (III), welche Wasser enthält, wobei die Komponente (I), (II) und/oder (III) mindestens einen Bestandteil aufweist oder aufweisen welcher mit aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härtbar ist.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshen	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

**Aus mindestens drei Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel,
Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung**

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein aus mindestens drei Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel (3K-System), enthaltend eine Komponente (I), enthaltend mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A), eine Komponente (II), enthaltend mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel (F) und eine Komponente (III), welche Wasser enthält. Außerdem betrifft die
10 vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtungsmittel sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel in der Automobilserienlackierung, der Reparaturlackierung sowie für die Beschichtung von Kunststoffen sowie als Decklacke oder Füller.

15 Beschichtungsmittel oder 3K-Systeme der eingangs genannten Art sind aus den deutschen Patentschriften DE-A-195 42 626 oder DE-A-44 21 823 bekannt. Diese bekannten Beschichtungsmittel weisen bereits vergleichsweise geringe Oberflächenprobleme, wie Kocher oder Strukturen, sowie hinsichtlich des Glanzes, der Ausspannung, der Spritzsicherheit, der Fülle, der
20 Witterungsbeständigkeit und anderer wichtiger technologischer Eigenschaften ein gutes Eigenschaftsprofil auf.

Die stetig strenger werdenden Anforderungen des Marktes machen es indes notwendig, daß diese bekannten Beschichtungsmittel in ihrer Homogenität, ihrer
25 Standsicherheit, ihrer Handhabung und ihrer Kochergrenzen noch weiter verbessert werden. Außerdem soll der Lösemittelgehalt noch weiter abgesenkt werden, als dies bislang möglich war. Des weiteren sollen die bekannten 3K-Systeme auch bei forcierter Trocknung Beschichtungen liefern, welche keine Oberflächendefekte aufweisen. Dabei sollen sie eine noch höhere

Benzingbeständigkeit und einen noch geringeren Grauschleier (Haze) als die bekannten 3K-Systeme haben.

5 Demgemäß wurde das neue, aus mindestens drei Komponenten bestehende Beschichtungsmittel, enthaltend

(I) eine Komponente, enthaltend mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A),

10

(II) eine Komponente, enthaltend mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel (F), und

(III) eine Komponente, welche Wasser enthält,

15

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Komponente (I), (II) und/oder (III) mindestens einen Bestandteil aufweist oder aufweisen, welcher mit aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härtbar ist.

20 Im folgenden wird das neue, aus mindestens drei Komponenten bestehende Beschichtungsmittel der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel“ bezeichnet.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sowie deren Verwendung in der Automobilserienlackierung, der Reparaturlackierung, und der Beschichtung von Kunststoffen als Decklacke oder Füller.

30 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es nicht zu erwarten, daß die Lösung der Aufgabe mit all ihren Vorteilen mit Hilfe der erfindungsgemäß zu

verwendenden, mit aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härtbaren Bestandteilen, erzielt werden konnte.

5 Im folgenden werden die erfindungsgemäß zu verwendenden, mit aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härtbaren Bestandteile der Kürze halber als „erfindungswesentliche Bestandteile“ bezeichnet.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zeichnen sich überraschenderweise durch ein Eigenschaftsprofil aus, das insbesondere hinsichtlich des Glanzes, der Fülle, der geringeren Kocheineigung, der Spritzsicherheit, des Verlaufs und der Unempfindlichkeit gegenüber forcierter Trocknung sowie der Witterungsbeständigkeit der resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen gegenüber dem Stand der Technik verbessert ist.

15 Es ist außerdem überraschend, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel aus den mindestens drei Komponenten durch einfaches Mischen hergestellt werden können, ohne daß aufwendige Apparaturen zum Mischen bzw. Dispergieren erforderlich sind, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-A-195 10 651 beschrieben werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel
20 eignen sich daher für den Bereich der Automobilserienlackierung und insbesondere der Autoreparaturlackierung, da sie vom Lackierer direkt vor ihrer Applikation durch einfaches Mischen der Komponenten hergestellt und bei niedrigen Temperaturen ausgehärtet werden können.

25 Vorteilhaft ist außerdem, daß die aus den mindestens drei Komponenten hergestellten, erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel nur einen geringen Gehalt an flüchtigen organischen Lösemitteln aufweisen, obwohl die Beschichtungsmittel unter Verwendung organisch gelöster bzw. dispergierter Bindemittel und Vernetzer hergestellt werden.

Darüber hinaus gewährleisten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine hohe Variabilität, da nicht nur für wäßrige Beschichtungsmittel empfohlene Vernetzungsmittel, Pigmente und Additive, sondern auch solche, die in konventionellen Systemen verwendet werden, eingesetzt werden können.

5

Schließlich zeichnen sich die erfindungsgemäßen Komponenten der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel durch eine sehr gute Lagerstabilität aus, die der von konventionellen Beschichtungsmitteln entspricht.

10 Der erfindungswesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ist mit aktinischem Licht, insbesondere UV-Strahlung, und/oder Elektronenstrahlung härtbar. In dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ist er in einer Menge von, bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels, 0,1 bis 80, vorzugsweise 1 bis 60,
15 besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, enthalten. In speziellen Fällen kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel mehr als 80 Gew.-% des erfindungswesentlichen Bestandteils enthalten.

Der erfindungswesentliche Bestandteil ist in der Komponente (I), (II) und/oder
20 (III) enthalten. Ist er in mehr als einer Komponente enthalten, etwa in den Komponenten (I), (II) und (III), in den Komponenten (I) und (II), in den Komponenten (I) und (III) oder in den Komponenten (II) und (III), werden die jeweiligen Mengen so gewählt, daß die vorstehend angegebenen Grenzen für die Gesamtmenge des erfindungswesentlichen Bestandteils nicht unter- oder
25 überschritten werden.

Ist der erfindungswesentliche Bestandteil auch oder alleine in der Komponente (II) enthalten, soll er keine funktionellen Gruppen enthalten, welche mit dem Vernetzungsmittel (F) rasch reagieren, um eine vorzeitige Vernetzung dieser
30 Komponente zu vermeiden.

Ist der erfindungswesentliche Bestandteil auch oder alleine in der Komponente (III) enthalten, ist er in Wasser löslich oder dispergierbar.

5 Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn der erfindungswesentliche Bestandteile lediglich in einer Komponente (I), (II) oder (III) enthalten ist, weswegen diese Variante bevorzugt angewandt wird. Besondere Vorteile ergeben sich, wenn der erfindungswesentliche Bestandteil lediglich in der Komponente (I) enthalten ist, weil die entsprechenden erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel dann besondere
10 Vorteile aufweisen, und deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Der erfindungswesentliche Bestandteile ist eine Flüssigkeit oder ein Feststoff und in organischen Lösemitteln und/oder wäßrigen Medien, insbesondere Wasser, löslich oder dispergierbar. Er kann auch nur in organischen Lösemitteln und
15 nicht in wäßrigen Medien, löslich oder dispergierbar sein. Umgekehrt kann er in wäßrigen Medien, nicht dagegen in organischen Lösemitteln löslich oder dispergierbar sein. Welchen erfindungswesentlichen Bestandteil der Fachmann für die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels auswählt, richtet sich insbesondere danach, ob der Bestandteil auch oder alleine in der
20 Komponente (III) verwendet werden soll. Der Fachmann kann daher den für jeden Einzelfall vorteilhaftesten erfindungswesentlichen Bestandteil in einfacher Weise auswählen.

Als erfindungswesentliche Bestandteile kommen grundsätzlich alle mit
25 aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härtbaren niedermolekularen, oligomeren und polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der UV-härtbaren oder mit Elektronenstrahlung härtbaren Beschichtungsmittel verwendet werden.

Diese strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, ggf. einen oder mehrere Reaktivverdünner sowie ggf. einen oder mehrere Photoinitiatoren.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn es sich bei dem erfindungswesentlichen Bestandteil um mindestens ein strahlenhärtbares Bindemittel handelt. Daneben kann der erfindungswesentliche Bestandteil noch einen oder mehrere Reaktivverdünner und/oder einen oder mehrere Photoinitiatoren enthalten. Photoinitiatoren sind insbesondere dann hierin enthalten, wenn die Bindemittel mit aktinischem Licht, insbesondere UV-Strahlung, härtbar sind.

Als Bindemittel kommen beispielsweise (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, aminmodifizierte Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate zum Einsatz. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

Die als Bindemittel eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf.

Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln Polymere und/oder Oligomere eingesetzt, die pro Molekül mindestens 2, besonders bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt weisen die

verwendeten Bindemittel außerdem ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen die Bindemittel bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPa.s auf.

5 Polyester(meth)acrylate sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise kann Acrylsäure und/oder Methacrylsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester eingesetzt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen. Bevorzugt werden die Polyester(meth)acrylate aber durch
10 Acylierung von Polyestern hergestellt. Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Es können auch zunächst carboxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit einem
15 Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z.B. Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Bezüglich
20 weiterer Einzelheiten zur Herstellung der Polyesteracrylate sei insbesondere auf die DE-OS 33 16 593 und die DE-OS 38 36 370 sowie auch auf die EP-A-54 105, die DE-AS 20 03 579 und die EP-B-2866 verwiesen.

Polyether(meth)acrylate, inklusive der aminmodifizierten, sind dem Fachmann
25 ebenfalls prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise können hydroxylgruppenhaltige Polyether, die mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden, durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. Houben-Weyl, Band XIV,

2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)) erhalten werden. Einsetzbar sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxids.

5 Eine Flexibilisierung der Polyether(meth)acrylate, inklusive der aminmodifizierten, und der Polyester(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende OH-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere (Polyether- oder Polyester-Basis) mit längerkettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder
10 Dimerfettsäuren, umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

15 Ferner sind auch Epoxy(meth)acrylate dem Fachmann wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie werden üblicherweise hergestellt durch Anlagerung von Acrylsäure an Epoxidharze, beispielsweise an Epoxidharze auf Basis Bisphenol A oder andere handelsübliche Epoxidharze.

20 Eine Flexibilisierung der Epoxy(meth)acrylate ist beispielsweise analog dadurch möglich, daß entsprechende epoxy-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren umgesetzt werden. Diese
25 Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie können erhalten werden durch
30 Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel

aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung eines Teils der oder aller restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Beispiele geeigneter Di- oder Polyisocyanate sind

- die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel (F),
- die nachstehend beschriebenen Di- oder Polyisocyanate, wie sie für die Herstellung der nachstehend beschriebenen Polyurethanharze in Betracht kommen, sowie
- 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan.

Umgekehrt können die obengenannten Urethan(meth)acrylate, welche noch freie Isocyanatgruppen aufweisen, als Vernetzungsmittel (F) verwendet werden.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

- 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und

- 2.) die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

5

Außerdem ist es möglich, die Polyurethanacrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt. Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

15
20

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethanacrylate sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-204 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung.

Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

25
30

Weitere Beispiele für geeignete Bindemittel sind die folgenden, im Handel erhältlichen Produkte:

- 5 - Urethanacrylat Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, GB;
- aliphatisches Urethantriacylat® Genomer 4302 der Firma Rahn Chemie, CH;
- aliphatisches Urethandiacrylat® Ebecryl® 284 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- 10 - aliphatisches Urethantriacylat Ebecryl® 294 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
- aliphatisches Urethantriacylat Roskydal® LS 2989 der Firma Bayer AG;
- aliphatisches Urethandiacrylat Roskydal® V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland;
- 15 - aliphatisches hexafunktionelles Urethanacrylat Viaktin® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich;
- aliphatisches Urethandiacrylat Laromer® 8987 der Firma BASF AG;
- aliphatisches Urethandiacrylat Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie
- 20 davon abgewandelte Versuchsprodukte.

Die Reaktivverdünner sind üblicherweise ethylenisch ungesättigte Verbindungen. Die Reaktivverdünner können mono-, di- oder polyungesättigt sein.

- 25 Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether oder Vinylharnstoffe, insbesondere Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat,
- 30 Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Styrol,

Vinytoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat,
Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi-
(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat,
Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat,
5 Isobornyl(meth)acrylat, tert.-Butylcyclohexylacrylat, Dimethylacrylamid,
Dicyclopentylacrylat, 1,12-Dodecyl-diacrylat, das Umsetzungsprodukt von 2
Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36
C-Atome aufweist, oder die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen
linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von
10 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine
Polyoxibutylene Struktur getrennt sein.

Vorteilhafte Reaktiverdünner sind Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B.
Isobornylacrylat, tert.-Butylcyclohexylacrylat, Hexandioldiacrylat,
15 Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der Firma BASF AG und Actilane®
423 der Firma Akcros Chemicals Ltd., GB. Besonders bevorzugt werden
Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat verwendet.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren sind Benzophenone, Benzoin oder
20 Benzoinether, bevorzugt Benzophenon in UV-Zubereitungen. Es können auch
beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800
und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und
Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

25 Der weitere wesentliche Bestandteil der Komponente (I) des erfindungsgemäßen
Beschichtungsmittels ist mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit
funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A).

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen,
30 die mit Isocyanatgruppen reagieren, sind Amino-, Thio- und/oder

Hydroxylgruppen, von denen die Hydroxylgruppen besonders vorteilhaft sind und daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden.

5 Somit handelt es sich bei den erfindungsgemäß bevorzugten Bindemittel (A) um hydroxylgruppenhaltige oligomere oder polymere Harze.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß bevorzugter Bindemittel (A) sind hydroxylgruppenhaltige lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate, Polyester, Alkyde, 10 Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Poly(meth)acrylate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte besonders vorteilhaft sind und deshalb besonders 15 bevorzugt verwendet werden.

Hinsichtlich der Herstellbarkeit, der Handhabung und der besonders vorteilhaften Eigenschaften der hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bieten die Poly(meth)acrylate, die Polyester und/oder die Polyurethane ganz 20 besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Neben dem Hydroxylgruppen können diese Bindemittel (A) noch andere funktionelle Gruppen wie Acryloyl-, Amid -, Imid -, Carbonat- oder Epoxidgruppen 25 enthalten.

Erfindungsgemäß ist es desweiteren von Vorteil, wenn mindestens eines der in der Komponente (I) jeweils angewandten oder alle der in der Komponente (I) jeweils angewandten Bindemittel (A) für sich gesehen in Wasser löslich oder 30 dispergierbar sind.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher oder -dispergierbarer Bindemittel enthalten entweder

- 5 (i) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen
- oder
- 10 (ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen
- und/oder
- 15 (iii) nichtionische hydrophile Gruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynggruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind

Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen sind
5 Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender nichtionischer hydrophiler Gruppen sind Polyethergruppen, insbesondere
10 Poly(alkylenether)gruppen.

Hinsichtlich der Herstellbarkeit, der Handhabung und der besonders vorteilhaften Eigenschaften der hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bieten die Bindemittel (A), welche die anionenbildenden Gruppen und/oder
15 Anionen (ii), insbesondere die Carbonsäure- und/oder die Carboxylatgruppen enthalten, ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Beispiele ganz besonders bevorzugter erfindungsgemäß zu verwendender
20 Bindemittel (A) der letztgenannten Art sind

(A1) in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln lösliche oder dispergierbare, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende
25 Acrylatcopolymerisate (A1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 40 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g,

(A2) in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren
30 Lösemitteln lösliche oder dispergierbare, Hydroxylgruppen und

Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyesterharze (A2) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 30 bis 250 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g und/oder

5

(A3) in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln lösliche oder dispergierbare, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyurethanharze (A3) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g .

10

Die Bindemittel (A1), (A2) und (A3) liegen einzeln oder als Gemisch in der Komponente (I) vor, wobei diese gegebenenfalls noch mindestens eines der vorstehend beschriebenen Bindemittel (A) enthalten, ausgenommen derjenigen Bindemittel (A), welche funktionelle Gruppen (i), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen (i) enthalten. Im folgenden werden diese mit den Bindemitteln (A1), (A2) und/oder (A3) gegebenenfalls verwendbaren Bindemittel (A) als Bindemittel (A4) bezeichnet.

15

20

Erfindungsgemäß bieten die Komponenten (I), welche die Bindemitteln (A1), (A2) und/oder (A3) sowie gegebenenfalls (A4) enthalten, ganz besondere Vorteile und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

25

Desgleichen weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, welche diese ganz besonders bevorzugte Komponente (I) enthalten, ganz besondere Vorteile auf und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Wenn die Vermischung der Komponenten (I), (II) und (III) durch manuelles Rühren erfolgen soll, ist es für das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel von Vorteil, wenn die Bindemittel (A), insbesondere die Bindemittel (A1), (A2) und/oder (A3) und (A4), so ausgewählt werden, daß ihre
5 50 %ige Lösung des Bindemittels (A) in Ethoxyethylpropionat bei 23°C eine Viskosität von ≤ 10 dPas aufweist. Sofern eine maschinelle Vermischung erfolgen soll, können höherviskose Bindemittel (A) verwendet werden, deren 50 %ige Lösung in Ethoxyethylpropionat bei 23°C eine Viskosität von ≤ 100 dPas aufweist. Die Viskosität wird nach oben lediglich durch die Leistungsfähigkeit
10 der Mischaggregate begrenzt.

Als Acrylatcopolymerisate (A1) sind alle Acrylatcopolymerisate mit den angegebenen OH-Zahlen, Säurezahlen, Molekulargewichten und Viskositäten
geeignet.

15 Insbesondere werden Acrylatcopolymerisate (A1) eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisation in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators von

20 a1) einem von (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) verschiedenen, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

25 a2) einem mit (a1), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

30

- a3) einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragenden, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und
- 5 a4) gegebenenfalls einem oder mehreren Vinylestern von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül und/oder
- 10 a5) gegebenenfalls mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der
- 15 Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,
- a6) gegebenenfalls einem mit (a1), (a2), (a3), (a4), und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a4) und (a5) verschiedenen, im
- 20 wesentlichen säuregruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und
- 25 das gewünschte Molekulargewicht aufweist.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare

30 (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im

Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate; verwendet werden. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Als Komponente (a2) können mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare und von (a5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat,

-methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder
5 Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether; verwendet werden. Hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2) gilt das für die höherfunktionellen
10 Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes
15 eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren,
20 eingesetzt werden.

Als Komponente (a3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus
25 solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch
30 ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente

(a3) verwendet werden. Als Komponente (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

5

Als Komponente (a4) werden ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

10

15

20

25

30

Als Komponente (a5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure

mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

5 Als Komponente (a6) können alle mit (a1), (a2), (a3), (a4) und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3) und (a4) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a6) kommen

- 10 - Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- 15 - (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl -, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;
- 20 - Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol;
- 25 - Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, 30 Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie

Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder

- 5 - Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der
10 EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar sind durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit
15 Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure;

in Betracht.

- 20 Vorzugsweise werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Es ist von Vorteil, die Polysiloxanmakromonomeren (a6) zusammen mit anderen Monomeren (a6) verwenden. Hierbei soll die Menge des oder der Polysiloxanmakromonomeren (a6) zur Modifizierung der Acrylatcopolymerisate
25 (A1) weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A1) eingesetzten Monomeren, betragen. Die Verwendung derartiger Polysiloxanmakromonomerer führt zu einer Verbesserung des Slips der erfindungsgemäßen Beschichtungen.

Die Art und Menge der Komponenten (a1) bis (a6) wird so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und Glasübergangstemperatur aufweist. Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden erhalten durch Polymerisation von

(a1) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, der Komponente (a1),

(a2) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a2),

(a3) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, der Komponente (a3),

(a4) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a4),

(a5) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a5) und

(a6) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der Komponente (a6),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze (A1) erfolgt in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators. Als organische Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren werden die für die Herstellung von Polyacrylatharzen üblichen und für die Herstellung von wäßrigen Dispersionen geeigneten Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren eingesetzt. Dabei können die Lösemittel an der Reaktion mit der vernetzenden Komponente (II) teilnehmen und somit als Reaktivverdünner wirken.

Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind.

5 Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7- Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht Mw von 600 bis 1100 auf;

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethylolethan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperverzweigter und dendrimer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

- 5 Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver Lösemittel, welche als monofunktionelle Reaktivverdünner angesehen werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder 10 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Ethoxyethylpropionat, Isopropoxypropanol oder Methoxypropylacetat genannt.
- 15 Die genannten Reaktivverdünner, insbesondere die funktionalisierten Alkane, und/oder die isocyanatreaktiven Lösemittel können auch in der Komponente (III) vorhanden sein.

- Es ist dabei auch möglich, die Polyacrylatarze (A1) zunächst in einem Lösemittel, das nicht wasserverdünnbar ist, herzustellen und dieses Lösemittel nach der Polymerisation gegebenenfalls teilweise durch wasserverdünnbares Lösemittel zu ersetzen.
- 20

- Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.
- 25

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 180°C, durchgeführt. Bevorzugt werden als Lösemittel Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypropanol eingesetzt.

5 Bevorzugt wird das Polyacrylatharz (A1) nach einem Zweistufenverfahren hergestellt, da so die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen. Bevorzugt werden daher Polyacrylatharze eingesetzt, die erhältlich sind, indem

10 1. ein Gemisch aus (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) oder ein Gemisch aus Teilen der Komponenten (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) in einem organischen Lösemittel und/oder in einem der vorstehend genannten Reaktivverdünner polymerisiert wird,

15 2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (a1), (a2), (a4), (a5) und gegebenenfalls (a6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, (a3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Komponenten (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) zugegeben werden und weiter polymerisiert wird und

20 3. nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylatharz gegebenenfalls zumindest teilweise neutralisiert wird, d.h. die Säuregruppen in die entsprechende Säureaniongruppen überführt werden.

25 Daneben ist es aber auch möglich, die Komponenten (a4) und/oder (a5) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die restlichen Komponenten zuzudosieren. Außerdem können auch die Komponenten (a4) und/oder (a5) nur teilweise zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Komponenten wie oben beschrieben zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise

mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Komponente (a4) und (a5) sowie gegebenenfalls Teilen der Komponenten (a1) und (a6) vorgelegt.

Bevorzugt ist außerdem die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten
5 Polyacrylatharze (A1) durch ein Zweistufenverfahren, bei dem die erste Stufe 1
bis 8 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 4 Stunden, dauert und die Zugabe der
Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Komponenten
(a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) innerhalb von 20 bis 120 Minuten, vorzugsweise
innerhalb von 30 bis 90 Minuten, erfolgt. Nach Beendigung der Zugabe der
10 Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Komponenten
(a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) wird so lange weiter polymerisiert, bis alle
eingesetzten Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind.
Hierbei kann sich die zweite Stufe unmittelbar der ersten anschließen. Indes kann
mit der zweiten Stufe erst nach einer gewissen Zeit, beispielsweise nach 10 min
15 bis 10 Stunden, begonnen werden.

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so
gewählt, daß ein Polyacrylatharz (A1) mit einem zahlenmittleren
Molekulargewicht M_n von 1000 bis 30.000 Dalton erhalten wird. Es ist
20 bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 15
Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein
Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die
Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die
Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird
25 vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung
der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5
Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere
im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig
umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten
30 Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer

Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der Polyacrylatharze (A1) bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Comonomeren, polymerisiert und anschließend die Lösemittel teilweise destillativ entfernt, so daß die entstehenden Polyacrylatharzlösungen (A1) einen Festkörpergehalt von bevorzugt 100 bis 60 Gew.-% aufweisen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendende Polyacrylatharze (A1) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren.

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisationsverfahren werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

Erfindungsgemäß sind Taylorreaktoren vorteilhaft und werden deshalb für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt verwendet.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta ,

charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i , dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

mit $d = r_a - r_i$.

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen

benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein
5 ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

Erfindungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch
10 angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart
15 gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Als Polyester (A2) sind alle Polyester mit den vorstehend angegebenen OH-Zahlen, Säurezahlen, Molekulargewichten und Viskositäten geeignet.

20 Insbesondere werden Polyester (A2) eingesetzt, die erhältlich sind durch Umsetzung von

p1) gegebenenfalls sulfonierten Polycarbonsäuren oder deren
25 veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren,

p2) Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

30 p3) gegebenenfalls weiteren modifizierenden Komponenten und

- p4) gegebenenfalls einer mit dem Reaktionsprodukt aus (p1), (p2) und gegebenenfalls (p3) reaktionsfähigen Komponente.
- 5 Als Beispiele für Polycarbonsäuren, die als Komponente (p1) eingesetzt werden können, seien aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren genannt. Bevorzugt werden als Komponente (p1) werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.
- 10 Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure,
- 15 Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Tricyclodecan-Dicarbonsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, Camphersäure, Cyclohexantetracarbonsäure oder Cyclobutan-tetracarbonsäure. Die cycloaliphatischen Polycarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form
- 20 sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden. Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die
- 25 Anhydride der obengenannten Säuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure und Fettsäuren natürlich

vorkommender Öle. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Geeignete Alkoholkomponenten (p2) zur Herstellung des Polyesters (A2) sind
5 mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Ditrimethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trishydroxiethylisocyanat,
10 Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, gegebenenfalls zusammen mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Butanol, Octanol, Laurylalkohol, Cyclohexanol, tert.-Butylcyclohexanol, ethoxylierten bzw. propoxylierten Phenolen.

15 Als Komponente (p3) zur Herstellung der Polyester (A2) geeignet sind insbesondere Verbindungen, die eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters reaktive Gruppe aufweisen, ausgenommen die als Komponente (p4) genannten Verbindungen. Als modifizierende Komponente (p3) werden bevorzugt Polyisocyanate und/oder Diepoxydverbindungen, gegebenenfalls auch
20 Monoisocyanate und/oder Monoepoxydverbindungen verwendet. Geeignete Komponenten (p3) sind beispielsweise in der DE-A-40 24 204 auf Seite 4, Zeilen 4 bis 9, beschrieben.

Als Komponente (p4) zur Herstellung der Polyester (A2) geeignet sind
25 Verbindungen, die außer einer gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters (A2) reaktiven Gruppe noch eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, beispielsweise Monoisocyanate mit mindestens einer tertiären Aminogruppe oder Mercaptoverbindungen mit mindestens einer tertiären Aminogruppe. Wegen Einzelheiten wird auf die DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 10 bis 49, verwiesen.

Die Herstellung der Polyester (A2) erfolgt nach den bekannten Methoden der Veresterung, wie dies beispielsweise in der DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 50 bis 65, beschrieben ist.

Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen zwischen 180 und 280°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie z.B. Lithiumoctoat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder para-Toluolsulfonsäure.

Üblicherweise wird die Herstellung der Polyester (A2) in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden als Komponente (A2) Polyester eingesetzt, die nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt worden sind, indem zunächst ein hydroxylgruppenhaltiger Polyester mit einer OH-Zahl von 100 bis 300 mgKOH/g, einer Säurezahl von weniger als 10 mgKOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 500 bis 2000 Dalton hergestellt wird, der dann in einer zweiten Stufe mit Carbonsäureanhydriden zu dem gewünschten Polyester (A2) umgesetzt wird. Die Menge an Carbonsäureanhydriden wird dabei so gewählt, daß der erhaltene Polyester die gewünschte Säurezahl aufweist. Für diese Umsetzung sind alle üblicherweise eingesetzten Säureanhydride, wie z.B. Hexahydrophthalsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Camphersäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Gemische dieser und/oder anderer Anhydride und insbesondere Anhydride aromatischer Polycarbonsäuren, wie Trimellithsäureanhydrid, geeignet.

Es ist gegebenenfalls möglich, daß das Polyacrylatharz (A1) zumindest teilweise in Gegenwart des Polyesters (A2) hergestellt worden ist. Vorteilhafterweise werden in diesem Fall mindestens 20 Gew.-% und besonders vorteilhafterweise 40 bis 80 Gew.-% der Komponente (A1) in Gegenwart der Komponente (A2) hergestellt.

Die gegebenenfalls restlich vorhandene Menge der Komponente (A1) wird der Bindemittellösung anschließend zugegeben. Dabei ist es möglich, daß dieses bereits polymerisierte Harz die gleiche Monomierzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des Polyesters aufgebaute Polyacrylatharz. Es kann aber auch ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz mit einer unterschiedlichen Monomierzusammensetzung zugefügt werden. Außerdem ist es möglich, eine Mischung verschiedener Polyacrylatharze und/oder Polyester zuzufügen, wobei gegebenenfalls ein Harz die gleiche Monomierzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des Polyesters aufgebaute Polyacrylatharz.

Als hydroxyl- und säuregruppenhaltiges erfindungsgemäß zu verwendendes Polyurethanharz (A3) sind alle Polyurethanharze mit den angegebenen OH-Zahlen, Säurezahlen, Molekulargewichten und Viskositäten geeignet.

Geeignete Polyurethanharze (A3) werden beispielsweise in den folgenden Schriften beschrieben: EP-A-355 433, DE-A-35 45 618, DE-A-38 13 866, DE-A-32 10 051, DE-A-26 24 442, DE-A-37 39 332, US-A-4,719,132, EP-A-89 497, US-A-4,558,090, US-A-4,489,135, DE-A-36 28 124, EP-A-158 099, DE-A-29 26 584, EP-A-195 931, DE-A-33 21 180 und DE-A-40 05 961.

In der Komponente (I) werden vorzugsweise Polyurethanharze eingesetzt, die durch Umsetzung von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen herstellbar sind.

Die Herstellung von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren kann durch Reaktion von Polyolen mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 1200 mg KOH/g, mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Temperaturen von bis zu 150°C, bevorzugt 50 bis 130°C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen liegt zwischen 2,0:1,0 und > 1,0:1,0, bevorzugt zwischen 1,4:1 und 1,1:1.

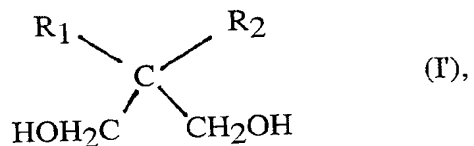
Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedermolekular und/oder hochmolekular sein und reaktionsträge anionische bzw. zur Anionenbildung befähigte Gruppen enthalten. Es können auch niedermolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 60 bis zu 400 Dalton, zur Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Präpolymere mitverwendet werden. Es werden dabei Mengen von bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

Um ein NCO-Präpolymere hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polyols mit einer bevorzugten OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyestern und/oder Polyethern mit einer zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000 Dalton bestehen. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden.

Bevorzugt besteht die zur Herstellung der Polyurethanharze eingesetzte Alkoholkomponente zumindest zu einem gewissen Anteil aus

u₁) mindestens einem Diol der Formel (I)

5

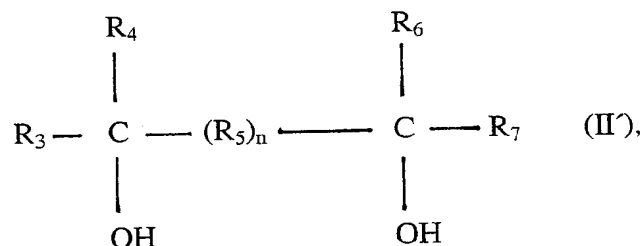


10

in der R₁ und R₂ jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R₁ und/oder R₂ nicht Methyl sein darf, und/oder

15

u₂) mindestens einem Diol der Formel (II)



5

10

in der R₃, R₄, R₆ und R₇ jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R₅ einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole (u₁) sind alle Propandiole der Formel (I') geeignet, bei denen entweder R₁ oder R₂ oder R₁ und R₂ nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise

2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3,	2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3,
2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3,	2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3,
2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3,	2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3,
1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan,	2,2-Diethylpropandiol-1,3,
2,2-Dipropylpropandiol-1,3,	2,2-Diethylpropandiol-1,3,
2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3	und andere.

20

Als Diole (u₂) (Formel (II')) können beispielsweise 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethyl-pentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

25

Bevorzugt werden als Diole (u₁) 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3 und 2-Phenyl-2-ethylpropandiol-1,3 und als Komponente (u₂) 2,3-Dimethyl-butandiol-2,3 sowie 2,5-Dimethylhexandiol-2,5 eingesetzt. Besonders bevorzugt werden als Komponente

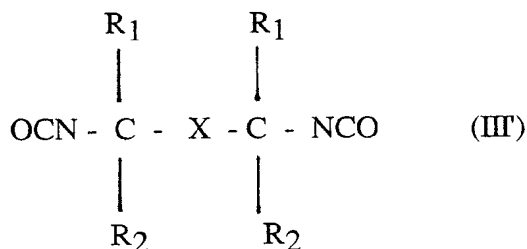
(a₁) 2-Butyl-2-ethyl-propandiol-1,3 sowie 2-Phenyl-2-ethylpropandiol-1,3 und als Komponente (u₂) 2,5-Dimethylhexandiol-2,5 eingesetzt.

Die Diole (u₁) und/oder (u₂) werden üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung der Polyurethanharze (A3) eingesetzten Aufbaukomponenten.

Als typische multifunktionelle Isocyanate zur Herstellung der Polyurethanharze werden aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomerengemische von organischen Diisocyanaten. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden.

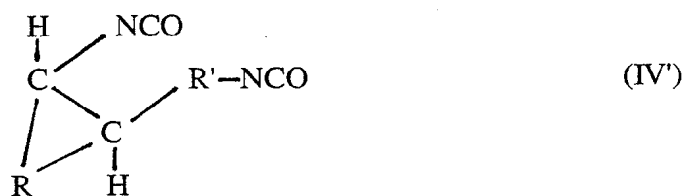
Als Beispiele für einsetzbare Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclobutandiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Ethylendiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat genannt.

Zur Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlösungen werden insbesondere Diisocyanate der allgemeinen Formel (III)



eingesetzt, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen ggf. Halogen-, Methyl- oder Methoxy-substituierten Naphthylen-, Diphenylen- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylene, besonders bevorzugt für einen 1,3-Phenylene und R₁ und R₂ für einen Alkylrest mit 1 - 4 C-Atomen, bevorzugt für einen Methylrest, stehen. Diisocyanate der Formel (III') sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A-101 832, US-PS-3,290,350, US-PS-4,130,577 und der US-PS-4,439,616 beschrieben) und zum Teil im Handel erhältlich (1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol wird beispielsweise von der American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen TMXDI (META)® verkauft).

Weiterhin bevorzugt als Polyisocyanatkomponente sind Diisocyanate der Formel (IV'):



mit: R für einen zweiwertigen Alkyl- oder Aralkylrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und
 R' für einen zweiwertigen Alkyl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;

insbesondere 1-Isocanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan.

Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So können zur Herstellung der Polyurethanharze Verbindungen verwendet werden, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine Gruppe enthalten, die die Wasserdispergierbarkeit gewährleistet. Geeignete Gruppen dieser Art sind nichtionische Gruppen (z. B. Polyether), anionische Gruppen, Gemische dieser beiden Gruppen oder kationische Gruppen.

So kann eine so große Säurezahl in das Polyurethanharz eingebaut werden, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Vorzugsweise werden Alkansäuren mit zwei Substituenten am alpha-ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Das Carboxylgruppen enthaltene Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.

Die durch die Carboxylgruppenneutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere

Grenze beträgt etwa 12 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxyalkansäuren im unneutralisierten Präpolymer ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5 mg KOH/g, vorzugsweise wenigstens 10 mg KOH/g. Bei sehr niedrigen Säurezahlen sind im allgemeinen weitere Maßnahmen zur Erzielung der Wasserdispergierbarkeit erforderlich. Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 150 mg KOH/g, vorzugsweise bei 40 mg KOH/g, bezogen auf den Feststoff. Bevorzugt liegt die Säurezahl im Bereich von 20 bis 40 mg KOH/g.

Die Isocyanatgruppen des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymers werden mit einem Modifizierungsmittel umgesetzt. Das Modifizierungsmittel wird dabei vorzugsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß es zu Kettenverlängerungen und damit zu Molekulargewichtserhöhungen kommt. Als Modifizierungsmittel werden vorzugsweise organische Verbindungen, die Hydroxyl- und/oder sekundäre und/oder primäre Aminogruppen enthalten, insbesondere di-, tri- und/oder höherfunktionelle Polyole, eingesetzt. Als Beispiel für einsetzbare Polyole werden Trimethylolpropan, 1,3,4- Butantriol, Glycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit usw. genannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt.

Zur Herstellung des Polyurethanharzes (A3) wird bevorzugt zunächst ein Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer hergestellt, aus dem dann durch weitere Umsetzung, bevorzugt Kettenverlängerung, das gewünschte Polyurethanharz hergestellt wird. Die Umsetzung der Komponenten erfolgt dabei nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie (vgl. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, herausgegeben von Dr. Y. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1983). Beispiele für die Herstellung der Präpolymeren sind in der DE-OS 26 24 442 und der DE-OS 32 10 051 beschrieben. Die Herstellung der Polyurethanharze kann nach den bekannten Verfahren erfolgen (z.B. Acetonverfahren).

Die Umsetzung der Komponenten erfolgt bevorzugt in Ethoxyethylpropionat (EEP) als Lösemittel. Die Menge an EEP kann dabei in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymerlösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper, eingesetzt. So kann die Umsetzung beispielsweise ganz besonders bevorzugt bei einem Lösemittelgehalt von 10 - 15 Gew.-% EEP, bezogen auf den Festkörper, durchgeführt werden.

Die Umsetzung der Komponenten kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen, erfolgen.

Zur Herstellung der Präpolymeren werden die Mengen der Komponenten so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen zwischen 2,0 : 1,0 und $> 1,0 : 1,0$, bevorzugt zwischen 1,4 : 1 und 1,1 : 1, liegt.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-% NCO.

Als Komponente (A4) geeignet sind alle mit den übrigen Bestandteilen der Komponente (I) verträglichen, wasserverdünnbaren Bindemittel, beispielsweise acrylierte Polyurethanharze und/oder Polyesteracrylate.

25

Bevorzugt enthält die Komponente (I) als Bindemittel (A)

(A1) mindestens 20 Gew.-% mindestens eines Polyacrylatharzes (A1),

30

(A2) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyesters (A2),

(A3) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyurethanharzes (A3) und

(A4) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines weiteren Bindemittels (A4),

5

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) bis (A4) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

10 Neben erfindungswesentlichen Bestandteilen und den Bindemitteln (A) kann die Komponente (I) als Bestandteil (B) alle lacküblichen Pigmente und/oder Füllstoffe in Anteilen von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Komponente (I),
enthalten. Dabei können sowohl die in wäßrigen Beschichtungsmitteln üblichen Pigmente, die mit Wasser nicht reagieren bzw. sich in Wasser nicht lösen, als
15 auch die üblicherweise in konventionellen Beschichtungsmitteln angewandten Pigmente eingesetzt werden. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsmittel und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von
20 Farbtönen.

Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente,
25 wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate,
30 Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie

Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl.

5 Als weiteren Bestandteil (C) kann die Komponente (I) mindestens ein organisches, gegebenenfalls wasserverdünnbares Lösemittel enthalten. Solche Lösemittel können auch an der Reaktion mit der vernetzenden Komponente (II) teilnehmen und somit als Reaktivverdünner wirken.

10 Beispiele für geeignete Lösemittel sind die schon bei der Herstellung der Polyacrylatharze (A1) genannten Verbindungen (siehe oben). Weiterhin geeignet sind Ester, Ketone, Ketoester, Glykolether wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolether, Glykolester wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolester oder Glykoletherester wie Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypropanol. Außerdem kommen aliphatische und aromatische Lösemittel wie Dipenten, Xylol
15 oder Shellsol^R in Betracht

Die Lösemittel (C) können weiterhin teilweise oder vollständig aus niedermolekularen oligomeren Verbindungen bestehen, die gegenüber der vernetzenden Komponente (II) reaktiv oder auch nicht reaktiv sein können.
20 Sofern sie reaktiv sind, handelt es sich um Reaktiverdünner.

Beispiele geeigneter Reaktiverdünner werden vorstehend beschrieben.

Als Bestandteil (D) enthält die Komponente (I) gegebenenfalls mindestens ein
25 Neutralisationsmittel.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (i) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure,
30 Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (ii) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.

10

Die insgesamt in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzte Menge an Neutralisationsmittel (D) wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (i) oder (ii) des Bindemittels (A) neutralisiert werden. Das Neutralisationsmittel (D) kann dabei der Komponente (I), (II) und/oder (III) zugesetzt werden. Bevorzugt wird das Neutralisationsmittel (D) aber der Komponente (III) zugesetzt.

15

Als Bestandteil (E) kann die Komponente (I) mindestens ein rheologiesteuernendes Additiv enthalten. Beispiele geeigneter rheologiesteuernder Additive sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren; Nanopoder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob

25

modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate. Bevorzugt werden als rheologiesteuernde Additive Polyurethane eingesetzt.

Die Komponente (I) kann außerdem mindestens noch ein weiteres übliches
5 Lackadditiv (E) enthalten. Beispiele für derartige Additive sind Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, und Verlaufmittel.

Selbstverständlich können die genannten Additive (E) auch separat dem Beschichtungsmittel zugesetzt werden. In diesem Fall werden die Additive (E)
10 dann als Komponente (IV) bezeichnet.

Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Komponenten (I) eingesetzt, die aus

- 15 - 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, des Bindemittels (A), insbesondere die polymeren oder oligomeren Harze (A1), (A2), (A3) und/oder (A4),
- 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-%, des
20 erfindungswesentlichen Bestandteils,
- 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Pigments und/oder Füllstoffs(B),
- 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines
25 organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemittels (C),
- 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Neutralisationsmittels (D) und

- (E) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes (Lackadditiv)

bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (E)
5 jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels ist mindestens ein Vernetzungsmittel (F), welches in der Komponente (II) enthalten ist.

10

Bei den Vernetzungsmitteln (F) handelt es sich um mindestens ein gegebenenfalls in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes Di- und/oder Polyisocyanat (F).

- 15 Bei der Polyisocyanatkomponente (F) handelt es sich um organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und – sofern das manuelle Vermischen der
20 Komponenten (I), (II) und (III) vorgesehen ist - insbesondere 1000 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert
25 innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

30

Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind
5 die bei der Beschreibung der erfindungswesentlichen Bestandteile oder der Polyurethanharze (A3) genannten Isocyanate und/oder isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

10

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-,
15 , Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylen-diisocyanat,
20 dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-
25 Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan. 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-

isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan.
oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

5 Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder
Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten
auf Basis von Hexamethyldiisocyanat, wie sie durch katalytische
Oligomerisierung von Hexamethyldiisocyanat unter Verwendung von
geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil
kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien
10 Polyisocyanate bestehen.

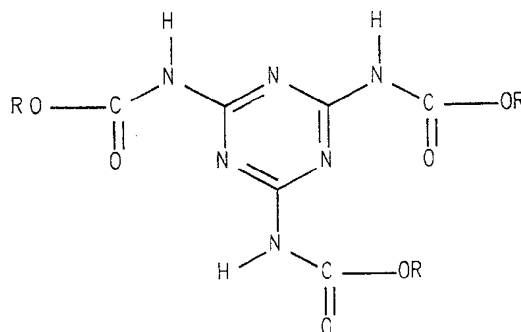
Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann desweiteren
isocyanatgruppenfreie Vernetzungsmittel (F') enthalten. Diese können je nach
ihrer Reaktivität in den Komponenten (I), (II) und/oder (III) enthalten sein;
15 wesentlich ist, daß die Vernetzungsmittel (F') die Lagerstabilität der betreffenden
Komponente, etwa durch vorzeitige Vernetzung, nicht nachteilig beeinflussen.
Der Fachmann kann deshalb die geeigneten Kombinationen von
Vernetzungsmittel (F') einerseits und Komponenten (I), (II) und/oder (III)
andererseits in einfacher Weise auswählen.

20 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (F') sind blockierte Di- und/oder
Polyisocyanate auf der Basis der vorstehend genannten Di- und/oder
Polyisocyanate (F). Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind aliphatische,
cycloaliphatische oder araliphatische Monoalkohole wie Methyl-, Butyl-, Octyl-,
25 Laurylalkohol, Cyclohexanol oder Phenylcarbinol; Hydroxylamine wie
Ethanolamin; Oxime wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim oder
Cyclohexanonoxim; Amine wie Dibutylamin oder Diisopropylamin; CH-acide
verbindungen wie Malonsäurediester oder Acetessigsäureethylester; Heterocyclen
wie Dimethylpyrazol; und/oder Lactame wie epsilon-Caprolactam. Diese

Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I), (II) und/oder (III) enthalten sein.

Weitere Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel (F') sind Polyepoxide (F'), insbesondere alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide (F') geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether). Diese Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I) und/oder (III) enthalten sein.

Als Vernetzungsmittel (F') können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der Formel



eingesetzt werden. Diese Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I) und/oder (III) enthalten sein.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (F') werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

5

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

10

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel (F') verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylo- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP -B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Diese Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I) und/oder (III) enthalten sein.

15

20

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (F') sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid. Diese Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I) und/oder (III) enthalten sein.

25

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (F') sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe. Diese

30

Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I), (II) und/oder (III) enthalten sein.

Die Polyisocyanate (F) werden vorteilhafterweise in einer Menge von mindestens
5 70 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vernetzungsmittel (F) und (F') in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, eingesetzt.

Die Bestandteile (G) und (H) der Komponente (II) entsprechen den Bestandteilen
10 (C) und (E) der Komponente (I), nur daß hier Bestandteile verwendet werden, welche nicht mit Isocyanatgruppen reagieren.

Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel
Komponenten (II) eingesetzt, die aus

15

(F) 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, mindestens eines Vernetzungsmittels,

20

(G) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemittels und

(H) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes,

25 bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (F) bis (H) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Der weitere wesentliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels ist Komponente (III).

30

Erfindungsgemäß enthält diese Komponente (III) Wasser oder besteht hieraus. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Komponente (III) außer Wasser noch weitere geeignete Bestandteile enthält.

5 Beispiele geeigneter Bestandteile sind die vorstehend im Detail beschriebenen Bindemittel (A), insbesondere die Bindemittel (A), welche

(i) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder
Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder
10 kationische Gruppen

oder

(ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen
15 überführt werden können, und/oder anionische Gruppen

und/oder

(iii) nichtionische hydrophile Gruppen
20

enthalten. Von diesen sind die in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittel (A1), (A2) und/oder (A3) und gegebenenfalls (A4) besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

25 Sofern die Komponente (I) Bindemittel (A) enthält, welche nicht oder nur in geringem Umfang in Wasser löslich oder dispergierbar sind, empfiehlt es sich, vor allem die in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittel (A1), (A2) und/oder (A3) zu verwenden.

Die Bindemittel (A) können indes auch in der Form einer Pulverslurry vorliegen. Hierbei können die weiteren Flammenschutzmittel (F) in den Pulverslurry-Partikeln enthalten sein. Pulverslurries sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in den Patentschriften EP-A-0 652 264, US-A-4,268,542, DE-A-196 13 547 oder
5 die DE-A-195 18 392 beschrieben.

Darüber hinaus kann die Komponente (III) noch mindestens einen der vorstehend beschriebenen Reaktivverdünner enthalten.

10 Ganz besonders bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Komponenten (III) eingesetzt, die aus

(J) 40 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-% Wasser,

15 (K) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-% des Bindemittels (A), insbesondere die polymeren oder oligomeren Harze (A1), (A2) und/oder (A3) und gegebenenfalls (A4), in in Wasser dispergierter oder gelöster Form,

20 (L) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Neutralisationsmittels und

(M) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes (Lackadditiv),

25

bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (J) bis (M) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die Bestandteile (L) und (M) der Komponente (III) entsprechen den Bestandteilen
30 (D) und (E) der Komponente (I).

Die aus der in Wasser dispergierten Form der Komponente (A) und damit der in Wasser-dispergierten Form der Bindemittel (A1), (A2) und/oder (A3) und gegebenenfalls (A4) bestehende Komponente (III) kann einerseits durch Herstellung der Komponenten in organischen Lösemittel, anschließende Neutralisierung der Säuregruppen, insbesondere Carboxylgruppen, mit dem Neutralisierungsmittel (L) und abschließend Einbringen der neutralisierten Bestandteile in deionisiertes Wasser, andererseits durch Emulsionspolymerisation der monomeren Bausteine der Bindemittel (A) in Wasser hergestellt werden.

10

Vorzugsweise werden die Komponenten (A1), (A2) und/oder (A3) und gegebenenfalls (A4) zunächst in organischen Lösemitteln hergestellt, anschließend neutralisiert und abschließend in neutralisierter Form in Wasser dispergiert.

15

Bei der Herstellung der in Wasser dispergierten Form der Polyacrylatharze (A1) wird die Polymerisation im organischen Lösemittel vorzugsweise mehrstufig mit separaten Monomeren- und Initiatorzuläufen durchgeführt. Ganz besonders bevorzugt wird das Polyacrylatharz (A1) nach dem schon zuvor beschriebenen Zweistufenverfahren hergestellt, indem

20

1. ein Gemisch aus (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) oder ein Gemisch aus Teilen der Komponenten (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) in einem organischen Lösemittel polymerisiert wird,

25

2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (a1), (a2), (a4), (a5) und gegebenenfalls (a6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, (a3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Komponenten (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) zugegeben werden und weiter polymerisiert wird und

30

3. nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylatharz (A1) gegebenenfalls zumindest teilweise neutralisiert wird.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel (L), wie sie in Schritt 3. eingesetzt werden, sind die schon bei der Herstellung der Komponente (I) beschriebenen Ammoniak, Ammoniumsalze und Amine (Bestandteil (D) der Komponente (I)), wobei die Neutralisation in organischer oder in wäßriger Phase erfolgen kann. Die insgesamt zur Neutralisierung der Komponente (A1) eingesetzte Menge an Neutralisationsmittel (L) wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der Säuregruppen des Bindemittels (A1) neutralisiert werden.

Als Bestandteile (A2) in Komponente (III) bevorzugt eingesetzt werden Polyester (A2), die nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt worden sind, indem zunächst ein hydroxylgruppenhaltiger Polyester mit einer OH-Zahl von 100 bis 300 mg KOH/g, einer Säurezahl von weniger als 10 mg KOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 500 bis 2000 Dalton hergestellt wird, der dann in einer zweiten Stufe mit Carbonsäureanhydriden zu dem gewünschten Polyester (A2) umgesetzt wird. Die Menge an Carbonsäureanhydriden wird dabei so gewählt, daß der erhaltene Polyester die gewünschte Säurezahl aufweist.

Nach Beendigung der Umsetzung wird der Polyester (A2) zumindestens teilweise neutralisiert, wobei wiederum die schon bei der Herstellung der Komponente (I) beschriebenen Neutralisationsmittel (L) (Bestandteil (D) der Komponente (I)) zum Einsatz kommen und wobei die Neutralisation in organischer oder in wäßriger Phase erfolgen kann.

Zur Herstellung der Polyurethanharze (A3) für die Komponente (III) wird vorzugsweise zunächst ein Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer hergestellt, aus dem dann durch weitere Umsetzung, bevorzugt durch Kettenverlängerung, das Polyurethanharz (A3) hergestellt wird.

Nach Beendigung der Polymerisation wird das erhaltene Poylurethanharz zumindest teilweise neutralisiert, wobei als geeignete Neutralisationsmittel (L) wiederum beispielhaft die schon bei der Herstellung der Komponente (I) beschriebenen Ammoniak, Ammoniumsalze und Amine (Komponente (D) der Komponente (I)) zum Einsatz kommen können und wobei die Neutralisation in organischer oder in wäßriger Phase erfolgen kann.

Als gegebenenfalls zusätzlich anwesende Komponente (A4) geeignet sind alle mit den übrigen Bestandteilen der Komponente (III) verträglichen, wasserverdünnbaren und/oder wasserdispersierbaren Bindemittel, beispielsweise acrylierte Polyurethanharze und/oder Polyesteracrylate.

Die Komponenten (I), (II) und (III) werden zur Herstellung der Beschichtungsmittel bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen der erfindungswesentlichen Bestandteile, der Bindemittel (A) sowie der gegebenenfalls vorhandenen Reaktivverdünner zu den vernetzenden Gruppen des Vernetzungsmittels (F) sowie gegebenenfalls (F') zwischen 1 : 2 und 2 : 1, bevorzugt zwischen 1 : 1,2 und 1 : 1,5, liegt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen außerdem bevorzugt einen Gesamtgehalt an

- erfindungswesentlichen Bestandteilen von 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%,
- Bindemitteln (A) von 15 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-%,

- Vernetzungsmitteln (F) von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%,
- 5 - organischen Lösemitteln (C) von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%,
- Wasser von 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%,
- 10 - Pigmenten und/oder Füllstoffen (B) von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 30 Gew.-%, sowie
- üblichen Lackadditiven (E) von 0 bis 10 Gew.-%,
- 15 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels auf.

Die Herstellung der Komponente (I) erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden durch Mischen und gegebenenfalls Dispergieren der einzelnen Bestandteile. So erfolgt beispielsweise die Einarbeitung von farbgebenden Pigmenten (B) üblicherweise durch Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente in einem oder mehreren Bindemitteln. Das Anreiben der Pigmente erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie beispielsweise Perlmühlen und Sandmühlen.

25

Die Herstellung der Komponenten (II), (III) und gegebenenfalls (IV) erfolgt ebenfalls nach dem Fachmann gut bekannten Methoden durch Mischen bzw. Dispergieren der einzelnen Bestandteile.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden insbesondere durch folgendes Mischverfahren aus den Komponenten (I), (II), (III) und gegebenenfalls (IV) hergestellt:

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden zunächst die Komponenten (I) und (II) gemischt, wobei bevorzugt diese Komponenten (I) und (II) kein Neutralisationsmittel enthalten. Dann wird zu dieser Mischung gegebenenfalls die Komponente (IV) zugesetzt. Entweder wird dann die so erhaltene Mischung in die Neutralisationsmittel (L) enthaltende Komponente (III)
- 10 gegeben und das erhaltene Beschichtungsmittel dispergiert oder es wird dann in die so erhaltene Mischung die Neutralisationsmittel (L) enthaltende Komponente (III) gegeben.

- Ferner kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel analog zu dem gerade
- 15 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, wobei allerdings das Neutralisationsmittel (L) nicht in der Komponente (III) enthalten ist, sondern vor der Zugabe der Komponente (III) separat zugegeben wird.

- Außerdem kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel auch dadurch
- 20 hergestellt werden, daß die Komponente (I) zunächst mit dem Neutralisationsmittel (L) versetzt wird. Selbstverständlich kann anstelle dieses Mischens auch eine Komponente (I) eingesetzt werden, die bereits das Neutralisationsmittel (L) enthält. Die so erhaltene Komponente(I) wird dann mit der Komponente (II) und gegebenenfalls der Komponente (IV) gemischt
- 25 (gleichzeitig oder aufeinanderfolgende Mischung mit (II) und gegebenenfalls (IV)), die so erhaltene Mischung wird dann entweder zu der Komponente (III) gegeben oder mit der Komponente (III) versetzt, und das so jeweils erhaltene Beschichtungsmittel wird noch durch Dispergieren homogenisiert.

Wenn ausschließlich nichtionische hydrophile Gruppen (iii) enthaltende Bindemittel (A) verwendet werden, entfällt die Anwendung der Neutralisationsmittel (L).

5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können durch übliche Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Tauchen, Walzen oder Gießen auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff, Glas oder Papier, aufgebracht werden.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind aufgrund ihrer Zusammensetzung sowohl thermisch als auch strahlenhärtbar. Hierbei kann die thermische Härtung und die Härtung durch Strahlung gleichzeitig erfolgen. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die beiden Härtungsschritte nacheinander durchzuführen, weswegen dieses Verfahren bevorzugt angewandt wird.

15

Die thermische Härtung erfolgt bei Temperaturen von unter 150°C, bevorzugt bei Temperaturen von maximal 140°C. In speziellen Anwendungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können allerdings auch höhere Härtungstemperaturen angewendet werden.

20

Die Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel durch Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern wird in üblichen und bekannten Anlagen unter den Bedingungen durchgeführt, wie sie beispielsweise von R. Holmes in U.V. and E.B. Curing

25 Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, oder von D. Stoye und W. Freitag (Editoren) in Paints , Coatings and Solvents, Second Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise zur Herstellung von Decklackierungen eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparaturlackierung von Automobilkarosserien eingesetzt werden. Sie werden indes
5 vorzugsweise im Bereich der Reparaturlackierung und der Lackierung von Kunststoffteilen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsmittel können als Füller sowie zur Herstellung einschichtiger Decklackierungen sowie als pigmentierte
10 Basislacke oder als Klarlacke in einem Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung eingesetzt werden (Base Coat-Clear Coat-Verfahren).

Beispiele

Herstellbeispiel 1

5 Die Herstellung eines Polyacrylatharzes (A1-1)

In einem für die Polymerisation geeigneten 100 Kilogramm-Stahlreaktor, ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Temperaturmessvorrichtungen, Ölheizung und Rückflußkühler wurden 25 kg Ethoxyethylpropionat (EEP) eingewogen und auf 130°C erhitzt. Hierzu dosierte man unter Rühren innerhalb von vier Stunden gleichmäßig eine Mischung aus 7,13 kg Butylmethacrylat, 5,72 kg Methylmethacrylat, 5,96 kg Styrol, 3,16 kg Laurylmethacrylat und 6,76 kg Hydroxyethylacrylat. Fünf Minuten vor diesem Zulauf wurde der Initiatorzulauf gestartet. Die Initiatorlösung (2,74 kg tert.-Butylperoxyethylhexanoat in 4,48 kg EEP) wurde während 4,5 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach 2,5 Stunden der Dosierzeit des ersten Monomerzulaufs wurde der zweite Monomerzulauf gestartet. Er bestand aus 2,8 kg Hydroxyethylacrylat, 1,36 kg Acrylsäure und 0,68 kg EEP und wurde während 1,5 Stunden gleichmäßig zudosiert.

20 Es resultierte das Polyacrylatharz (A1-1) mit einem Festkörpergehalt von 79,2 % (eine Stunde; 130°C), einer Säurezahl von 31,1 mg KOH/g und einer Viskosität von 4,4 dPas (55 %ig in EEP).

Herstellbeispiel 2

25

Die Herstellung einer Polyesterharz-Vorstufe

In einem für Polykondensationreaktionen geeigneten 4 Liter-Stahlreaktor wurden 1088 g Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 120 g Phthalsäureanhydrid, 1268 g Isophthalsäure, 21 g Butylethylpropandiol, 489 g Neopentylglykol und

30

113 g Xylol vorgelegt. Anschließend wurde aufgeheizt, und das Kondensationswasser wurde kontinuierlich entfernt, bis eine Säurezahl von 3,5 mg KOH/g erreicht war. Anschließend wurde mit EEP ein Festkörpergehalt von 79,7% eingestellt. Die Säurezahl des resultierenden Polyesterharzes (A2) betrug
5 4,4 mg KOH/g, die Viskosität 3,6 dPas (60 %ig in EEP).

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden, in Wasser
10 dispergierten Polyurethanharzes (A3)

In einem für die Polyurethanharzsynthese geeigneten 4 Liter-Stahlreaktor wurden 749 g der Polyesterharz-Vorstufe des Herstellbeispiels 2, 6,6 g Ethylbutylpropandiol, 69 g Dimethylolpropionsäure und 318 g m-
15 Tetramethylxylylendiisocyanat vorgelegt und bei 110°C Produkttemperatur reagieren lassen, bis ein konstanter Isocyanatgehalt erreicht war. Danach wurden 101 g Trimethylolpropan in einer Portion zugesetzt, und es wurde bis zur Beendigung der Reaktion weiter erhitzt. Anschließend wurden 31,5 g EEP hinzugegeben. Nach 30minütigem Rühren wurde mit 36,7 g
20 Dimethylethanolamin neutralisiert. Das resultierende Polyurethanharz (A3) wurde bei 90 bis 110°C in 1929,2 g 60°C warmem Wassers dispergiert. Die resultierende Dispersion war frei von Gelteilchen, homogen und wies einen Festkörpergehalt von 36,1%, eine Säurezahlen von 30,3 mg KOH/g und einen pH-Wert von 7,1 auf. Die Dispersionen war länger als vier Wochen bei 40°C lagerstabil.

25

Herstellbeispiel 4

Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden, in Wasser
dispergierten Polyacrylatharzes (A1-2)

30

Die Herstellung des Polyacrylatharzes erfolgte in einem 4 Liter-Stahlreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, 2 Monomerzuläufen und einem Initiatorzulauf. Es wurden 385 g n-Butanol vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Innerhalb von fünf Stunden wurden eine Mischung von 255 g Butylmethacrylat, 197 g
5 Methylmethacrylat, 181 g Styrol, 113 g Methacrylester 13 (Methacrylsäurealkylester der Firma Rohm & Haas) und 215 g Hydroxyethylacrylat zudosiert. Nach 3,5 Stunden des ersten Monomerzulaufs wurde ein zweiter Monomerzulauf aus 113 g Hydroxyethylmethacrylat und 58 g Acrylsäure gestartet und während 1,5 Stunden gleichmäßig zudosiert.
10 Anschließend wurde während zwei Stunden nachpolymerisiert. Nach der Neutralisation mit 63 g Dimethylethanolamin wurde noch während 30 Minuten nachgerührt. Das resultierende neutralisierte Polyacrylatharz (A1-2) wurde in 1338 g deionisiertem Wasser dispergiert. Das organische Lösemittel wurde im Vakuum bis auf einen Restgehalt <1,5% abdestilliert. Nach der Einstellung des
15 Festkörpergehalts mit deionisiertem Wasser auf 39,9% wurde die resultierende Dispersion charakterisiert. Ihr pH-Wert betrug 7,2, die Säurezahl 41,4 mg KOH/g. Sie zeigte ein strukturviskoses Verhalten und war länger als vier Wochen bei 40 °C lagerstabil.

20 **Beispiel 1**

Herstellung eines erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels

1.1 Die Herstellung der Komponente (I)

25

Zur Herstellung der Komponente (I) wurden die folgenden Bestandteile durch Mischen mittels eines Rührers (600 U/min) miteinander vermischt:

70,44 Gewichtsteile des Polyacrylatharzes (A1-1) des Herstellbeispiels 1,

30

40,00 Gewichtsteile Urethanacrylat LaromerR 8987 von BASF
Aktiengesellschaft,

5 4,24 Gewichtsteile Dibasic Ester (DBE; Gemisch aus Dimethyladipat, -glutarat
und -succinat der Firma DuPont)

12,76 Gewichtsteile Butylglykolacetat,

10 4,24 Gewichtsteile eines handelsüblichen Benetzungsmittels (Tensid S der Firma
Biesterfeld),

0,88 Gewichtsteile eines Verlaufmittels auf Basis eines polyethermodifizierten
Dimethylsiloxanpolymerisats (Byk^R 333 der Firma Byk Gulden),

15 0,88 Gewichtsteile eines handelsüblichen Silikonadditivs (Tego Glide^R 410 der
Firma Tego Chemie),

2,52 Gewichtsteile eines fluorhaltigen Verlaufmittels (Fluorad^R FL 430, 10 %ig in
Butylglykolacetat, der Firma 3 M),

20 1,76 Gewichtsteile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels (Tinuvin^R 292 der
Firma Ciba),

25 1,28 Gewichtsteile eines weiteren handelsüblichen Lichtschutzmittels (Tinuvin^R
1130 der Firma Ciba) und

1,40 Gewichtsteile eines handelsüblichen Photoinitiators (Irgacure^R 184 der
Firma Ciba Geigy).

30 **1.2 Die Herstellung der Komponente (II)**

Zur Herstellung der Komponente (II) wurden 44,6 Gewichtsteile DesmodurR 2025/1 (Polyisocyanat vom Hexamethylendiisocyanat-Typ mit einem Isocyanatgehalt von 23% der Firma Bayer) und 6,44 Gewichtsteile
5 Butylglykolacetat miteinander vermischt.

1.3 Die Herstellung der Komponente (III)

Zur Herstellung der Komponente (III) wurden 72,48 Gewichtsteile deionisiertes
10 Wasser, 1,76 Gewichtsteile Dimethylethanolamin, 44,8 Gewichtsteile der Polyacrylatharzdispersion (A3) des Herstellbeispiels 4 und 89,52 Gewichtsteile der Polyurethanharzdispersion (A1-2) des Herstellbeispiels 3 miteinander vermischt.

1.4 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlacks

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks wurden die vorstehend beschriebenen Komponenten (I), (II) und (III) unter Rühren miteinander vermischt. Der resultierende Klarlack wies eine Viskosität von 35 s (DIN 4-
20 Becher) auf; er war daher direkt zur Applikation geeignet.

1.5 Die Herstellung erfindungsgemäßer Beschichtungen und Prüftafeln

Stahltafeln, welche in üblicher und bekannter Weise mit einem Elektrotauchlack
25 und einem Füller beschichtet waren, wurden mit einem schwarzen Basislack in einer Stärke von 12 bis 15 µm beschichtet. Der Basislack wurde während zehn Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Hiernach wurde der erfindungsgemäße Klarlack in verschiedenen Schichtdicken aufgetragen.

Bei Beispiel 1.5a wurden die Stahltafeln während 15 Minuten bei Raumtemperatur und während 10 Minuten bei 80°C getrocknet und anschließend bei 140°C eingebrannt. Hiernach erfolgte die UV-Härtung bei ca. 2000 mJ/cm².

- 5 Bei Beispiel 1.5b wurden die Stahltafeln während 15 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet. Hiernach erfolgte die UV-Härtung bei ca. 2000 mJ/cm². Anschließend wurde während 10 Minuten bei 80 °C getrocknet und anschließend bei 140°C eingebrannt.

- 10 In beiden Fällen lag die Kochergrenze bei 58 µm; es traten nur wenige feine Nadelstiche auf.

Der Glanz wurde bei 20° nach DIN 67530 bei Beispiel 1.5a zu 84,1, bei Beispiel 1.5b zu gehen 84,5 bestimmt.

15

Die Grauschleier wurden mit dem Haze-Meßgerät Microglass Haze der Firma Byk-Gardner gemessen; bei beiden Beispielen lag der Wert unter 20.

Bei beiden Beispielen traten Läufer erst ab einer Schichtdicke von 55 µm auf.

20

Patentansprüche

1. Aus mindestens drei Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel,
enthaltend
- 5
- (I) eine Komponente, enthaltend mindestens ein oligomeres oder
polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit
Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A),
- 10
- (II) eine Komponente, enthaltend mindestens ein Polyisocyanat als
Vernetzungsmittel (F), und
- (III) eine Komponente, welche Wasser enthält,
- 15
- dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I), (II) und/oder (III)
mindestens einen Bestandteil aufweist oder aufweisen, welcher mit
aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härtbar ist.
2. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
20 es den Bestandteil, welcher mit aktinischem Licht und/oder
Elektronenstrahlung härtbar ist, in einer Menge von, bezogen auf die
Gesamtmenge des Beschichtungsmittels, 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise
1 bis 60 Gew.-%, enthält.
- 25
3. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß der Bestandteil, welcher mit aktinischem Licht und/oder
Elektronenstrahlung härtbar ist, mindestens ein strahlenhärtbares
Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter
Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer darstellt.
- 30

4. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil, welcher mit aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härtbar ist, einen oder mehrere Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren enthält.
- 5
5. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, 10 Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate verwendet werden.
6. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel frei von aromatischen Struktureinheiten sind.
- 15
7. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, verwendet werden.
- 20
8. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die als Bindemittel eingesetzten Polymere bzw. Oligomere ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, aufweisen.
- 25
9. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Polymere und/oder Oligomere eingesetzt werden, die pro Molekül mindestens 2, besonders bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis

2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, und bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPa.s aufweisen.

- 5 10. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, um Hydroxylgruppen handelt.
- 10 11. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (III) mindestens ein Bindemittel (A) enthält.
- 15 12. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel (A) und/oder Komponente (III) mindestens ein in Wasser gelöstes oder dispergiertes Bindemittel (A) enthalten.
- 20 13. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, das die Bindemittel (A) entweder
- 25 (i) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen, insbesondere Sulfoniumgruppen,
- oder
- (ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,

und/oder

(iii) nichtionische hydrophile Gruppen, insbesondere
Poly(alkylenether)-Gruppen,

5

enthalten.

14. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß
die Bindemittel (A) Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen (ii)
enthalten.

10

15. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch
gekennzeichnet, daß in der Komponente (III) ein Teil der Bindemittel (A)
oder alle Bindemittel (A) in Pulverslurry-Teilchen vorliegen.

15

16. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 14 oder 15, dadurch
gekennzeichnet, daß die Komponente (I) und/oder (III) als Bindemittel (A)

20

(A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen,
gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln lösliches oder
dispergierbares, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder
Carboxylatgruppen enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A1) mit
einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n zwischen 1000 und
30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 40 bis 200 mgKOH/g und einer
Säurezahl von 5 bis 150 mgKOH/g und/oder

25

(A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen,
gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln lösliches oder
dispergierbares, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder
Carboxylatgruppen enthaltendes Polyesterharz (A2) mit einem

30

zahlenmittleren Molekulargewicht M_n zwischen 1000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 30 bis 250 mgKOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mgKOH/g und/oder

- 5 (A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln lösliches oder dispergierbares, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltendes Polyurethanharz (A3) mit einem
10 zahlenmittleren Molekulargewicht M_n zwischen 1000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 20 bis 200 mgKOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mgKOH/g

enthalten.

- 15 17. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (I), (II) und/oder (III) als weiteres Vernetzungsmittel (F') mindestens eine Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, mindestens ein Aminoplastharz, mindestens ein blockiertes Polyisocyanat, mindestens ein
20 Tris(alkoxycarbonylamino)triazin, mindestens ein Siloxan und/oder mindestens ein beta-Hydroxyalkylamid enthält.
18. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Alkan in der Komponente (I)
25 und/oder (III) in einer Menge von 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge von Bindemittel (A) und funktionalisierten Alkanen, enthalten ist.
19. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis
30 18 in der Autoserienlackierung, der Reparaturlackierung, insbesondere in

der Autoreparaturlackierung, zur Beschichtung von Kunststoffen und als Decklacke und/oder Füller.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/62 C09D175/04 C08G18/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 18 446 A (BASF LACKE + FARBEN AG) 13 November 1997 (1997-11-13) claims 1,10,11; example 4	1,2, 10-14, 16,17,19
A	DE 44 21 823 A (BASF LACKEN + FARBEN AG) 4 January 1996 (1996-01-04) cited in the application page 4, line 60 - line 62; claims 1,4,11-13	1,2, 10-14, 16,17,19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2000

Date of mailing of the international search report

22/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08061

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19618446 A	13-11-1997	CA 2252816 A WO 9742247 A EP 0897405 A	13-11-1997 13-11-1997 24-02-1999
DE 4421823 A	04-01-1996	AT 177775 T BR 9508098 A CA 2190286 A DE 59505386 D WO 9535348 A EP 0766717 A ES 2132684 T JP 10501838 T	15-04-1999 12-08-1997 28-12-1995 22-04-1999 28-12-1995 09-04-1997 16-08-1999 17-02-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. N.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08061

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/62 C09D175/04 C08G18/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 18 446 A (BASF LACKE + FARBEN AG) 13. November 1997 (1997-11-13) Ansprüche 1,10,11; Beispiel 4	1,2, 10-14, 16,17,19
A	DE 44 21 823 A (BASF LACKEN + FARBEN AG) 4. Januar 1996 (1996-01-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 60 - Zeile 62; Ansprüche 1,4,11-13	1,2, 10-14, 16,17,19

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08061

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19618446 A	13-11-1997	CA 2252816 A	13-11-1997
		WO 9742247 A	13-11-1997
		EP 0897405 A	24-02-1999
DE 4421823 A	04-01-1996	AT 177775 T	15-04-1999
		BR 9508098 A	12-08-1997
		CA 2190286 A	28-12-1995
		DE 59505386 D	22-04-1999
		WO 9535348 A	28-12-1995
		EP 0766717 A	09-04-1997
		ES 2132684 T	16-08-1999
		JP 10501838 T	17-02-1998